

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-245988

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/30	D 8115-4F			
1/08	B 7016-4F			
C 10 L 1/18	C 6958-4H			
F 16 L 11/04	7123-3J			

審査請求 未請求 請求項の数3(全7頁)

(21)出願番号	特願平4-48430	(71)出願人	000247258 ニッタ・ムアー株式会社 大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号
(22)出願日	平成4年(1992)3月5日	(72)発明者	西野 駿 三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア ー株式会社名張工場内
		(72)発明者	広田 稔 三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア ー株式会社名張工場内
		(72)発明者	中林 祐治 三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア ー株式会社名張工場内
		(74)代理人	弁理士 辻本 一義

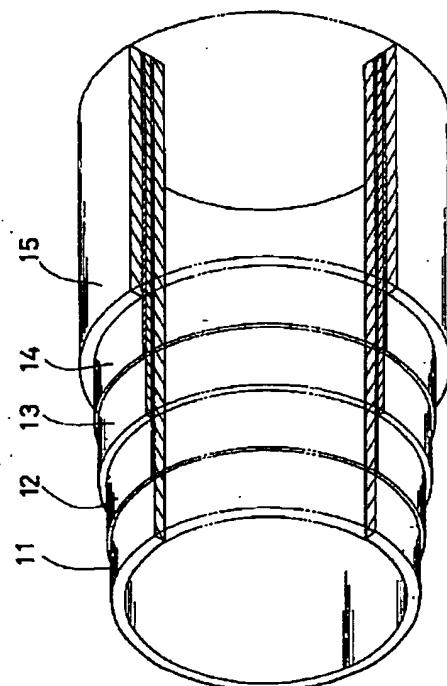
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料移送用チューブ

(57)【要約】

【目的】 アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用できる燃料移送用チューブを提供すること。

【構成】 热溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側の部分芳香族ポリアミド樹脂で構成された層を有するものとしている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側の部分芳香族ポリアミド樹脂で構成された層を有する燃料移送用チューブ。

【請求項2】 熱溶融性ふっ素樹脂が、ポリふっ化ビニリデン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の燃料移送用チューブ。

【請求項3】 熱溶融性ふっ素樹脂が、エチレンと4ふつ化エチレン共重合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の燃料移送用チューブ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、アルコール混合燃料を移送するためのチューブ（本明細書では、燃料移送用チューブという）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種の燃料移送用のチューブとしては、既に、A. 金属により構成されたチューブ、B. ナイロン11, 12により構成されたチューブ、C. 最内層がナイロン6, 12やポレオレフィン、エチレン・ビニルアルコール共重合体により構成されたチューブ、D. その他の構成のチューブが提案されている。

【0003】 しかしながら、上記した構成のチューブを用いて、（1）アルコール及びガソリンの透過性試験、（2）柔軟性評価試験を行った（この試験では、外径8mm、内径6mmのチューブを使用しており、この場合の透過性試験及び柔軟性評価試験の（3）評価基準も示す）ところ、以下の表1に示す試験結果が得られた。

## 【試験の方法】

## （1）透過性試験

外径8mm、内径6mmのチューブ1000mmに各サンプル

2

液を封入し、60℃のオーブン中に放置し、重量減少の経時変化を追跡した。

【0004】 重量減少の値をチューブ1000mm当たり、時間1日当たりに換算し、この値を透過性（透過速度：g/m・日）を表す尺度とした。

## （サンプル液）

①レギュラーガソリン：市中のガソリンスタンドで入手できるものをそのまま使用した。

【0005】 ②ヒューエルC：試薬級トルエンと試薬級イソオクタンを体積比で1対1に混合したものを使用した。

③メタノール：試薬級メタノールをそのまま使用した。

④FAM15：ヒューエルCとメタノールを体積比で85対15に混合したものを使用した。

## （2）柔軟性評価試験

400mmのチューブ端末を保持し、半径100mmの半円形状板の上に沿せて180°巻き付けるために必要な荷重を求め、チューブの柔軟性を表す尺度とした。

## （3）評価基準（外径8mm、内径6mmのチューブの場合）

## 透過性（透過速度）

①レギュラーガソリン：0.005g/m・日 以下

②ヒューエルC : 0.005g/m・日 以下

③メタノール : 0.2 g/m・日 以下

④FAM15 : 0.2 g/m・日 以下

## 柔軟性

1. 0kgf 以下

## 【試験結果】

## 【0006】

30 【表1】

## 比較例

層構成(内→外)					透過性 $\phi 8 \times \phi 6$ (g/m <sup>2</sup> /日)			柔軟性
	内層	接着層	中間層	接着層	外層	透過性(%)	Fuel C マノ→	Fuel C (kgf)
比較例 1	無可塑ナイロン11					0.006	3.4	1.3
2	無可塑ナイロン12					0.03	6.8	1.8
3	可塑剤(約14%)入りナイロン11					0.11	0.18	3.3
4	可塑剤(約14%)入りナイロン12					0.30	0.56	8.1
5	ポリフルオロビニリデン樹脂(PVDF)					0.0005	0.005	0.13
6	エチレン・4-フルオロエチレン共重合(ETFE)					0.01	0.01	0.02
7	ナイロン6 (厚み)0.2mm 7E-1共重合 体(EVOH)0.1	ナイロン6 7E-1共重合 体(EVOH)0.1	ナイロン6 7E-1共重合 体(EVOH)0.1	ナイロン6 7E-1共重合 体(EVOH)0.1	ナイロン12	0.0009	0.0007	1.42
8	変性ポリビニル (厚み)0.2mm	ナイロン12				0.35	0.65	1.05
9	ナイロン12 (厚み)0.1mm	変性ポリエチレン EVOH	変性ポリエチレン EVOH	ナイロン12		0.0012	0.001	1.0
10	EVOH (厚み)0.2mm	変性ポリエチレン ナイロン12	変性ポリエチレン ナイロン12			0.001	0.0008	2.0
11	部分芳香族ポリアミド樹脂 部分芳香族ポリアミド樹脂					0.0001	0.0001	2.9
								3.1
								0.7
								5.5

【0007】上記した評価基準と表1に示した試験結果とから、比較例のものでは、ガソリンの透過性及びアルコールの透過性及び柔軟性についてクリアしているものがないことが判る。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明では上記性質のうち特に透過性についてクリヤーしているチューブ、即ち、アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用できる燃料移送用チューブを提供することを課題とする。

## 【0009】

【問題を解決するための手段】この発明の燃料移送用チューブは、熱溶融性ふつ素樹脂で構成された内層と、これよりも外側の部分芳香族ポリアミド樹脂で構成された層を有するものとしている。

## 【0010】

【作用】この発明は次の作用を有する。アルコールは熱溶融性ふつ素樹脂で構成された層により、ガソリンは部分芳香族ポリアミド樹脂で構成された層により、それぞれ透過がほぼ阻止されることとなり、更に、内層を熱溶融性ふつ素樹脂で構成させてあるから、耐燃料油性、耐

サワーガソリン性、非溶出性に優れたものとなる。

## 【0011】

【実施例】以下、この発明の構成を実施例として示した図面に従って説明する。

(実施例1) この実施例のチューブは、図1に示すように、五層で構成され且つ外径8mm、内径6mmに設定しており、前記層は内部から外部にかけて、0.2mm厚のポリふっ化ビニリデンPVD層11、0.05mm厚のエチレン・酢酸ビニル・メタクリル酸グリシジル共重合体層12、0.1mm厚の部分芳香族ポリアミドMXD6層13、0.05mm厚の変性ポリオレフィン層14、0.6mm厚の可塑化ナイロン11層15の順序で積層したものである。

【0012】この実施例1のチューブは以下の表2に示した値と上記した評価基準値から、不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。

(実施例2) この実施例のチューブは、図2に示すように、五層で構成され且つ外径8mm、内径6mmに設定しており、前記層は内部から外部にかけて、0.3mm厚のエチレン・4ふっ化エチレン共重合体ETFE層21、0.05mm厚のエチレン・アクリル酸メチル・メタクリル酸グリシジル共重合体層22、0.1mm厚の部分芳香族ポリアミドMXD6層23、0.05mm厚の酸変性ポリスチレン・エチレンタジエン共重合体層24、0.5mm厚のポリエスチル系エラストマ層25の順序で積層したものである。

【0013】この実施例2のチューブについても、以下の表2に示した値と上記した評価基準値から不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。

(実施例3) この実施例のチューブは上記した実施例2とほぼ同様の構成としてあるが、エチレン・アクリル酸メチル・メタクリル酸グリシジル共重合体層22に変えてエポキシ系接着剤層としている。このため、エポキシ系接着剤の濡れ性、接着力を高めるためにエチレン・4ふっ化エチレン共重合体ETFE層21の表面を処理してある。

【0014】この実施例3のチューブについても、以下の表2に示した値と上記した評価基準値から不透過性及び柔軟性に非常に優れていることが判る。上記した実施例1、2のチューブの成形方法としては、それ自体が公知の共押出成形、押出コーティングなど任意のものが採用でき、特に、5基の押出機と多層チューブダイを用いて行う共押出成形を使用すれば効率的にエンドレスチューブを得ることができる。

【0015】そして、上記実施例3のチューブは、①ETFEチューブを成形した後にこれの表面をコロナ放電処理し、処理した面にエポキシ系接着剤を塗布する、②このチューブに三種三層のダイから押出された外層を被覆するという順序で成形できる。尚、上記した実施例は全て五層のチューブとしたが、少なくとも熱溶融性ふっ素樹脂で構成された内層と部分芳香族ポリアミド樹脂で構成された層の二層が存在すればよい。

【0016】以下に、上記した樹脂のうち主要なものに

ついての定義等を示すと共に、従来の技術の欄に記載した試験方法と同様の方法によって得られた結果を表2に示す。

## 【樹脂のうち主要なもの定義】

(部分芳香族ポリアミド樹脂) 本発明に使用される部分芳香族ポリアミド樹脂とは、ジアミン成分又はジカルボン酸成分の少なくともいずれか一方には、その分子鎖中に芳香族環を有する成分を少なくとも一部含んでおり、他の成分が主として脂肪族成分又は脂環族成分であり、これらの成分を縮合重合して得られるポリアミドである。

【0017】このような部分芳香族ポリアミド樹脂を形成する成分の具体的な例を挙げれば、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等を挙げることが出来る。芳香族ジアミンとしては、メタキシリレンジアミン(MFDA)、パラキシリレンジアミン等を挙げることが出来る。

【0018】また脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が用いられ、さらに脂肪酸ジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-/2, 4, 4トリメチルヘキサメチレンジアミン(TMD)、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 4ジメチルオクタメチレンジアミン等が用いられる。

【0019】脂環族ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシレンメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'ジメチルジシクロヘキシレンメタン(CA)等を挙げることが出来る。具体的な例をあげると、MXDAとアジピン酸から成るポリアミドMXD6、HMDAとテレフタル酸から成るポリアミド6T、HMDAとイソフタル酸から成るポリアミド6I、HMDAとテレフタル酸、イソフタル酸から成るポリアミド6T/6I、TMDとテレフタル酸から成るポリアミド、HMDA、CAとテレフタル酸、イソフタル酸から成るポリアミド、HMDAとアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸から成るポリアミド66/6T/6I、CAとテレフタル酸、イソフタル酸とさらにラウリルラクタムから成るポリアミド等がある。

【0020】本発明で用いる部分芳香族ポリアミド樹脂は、単独で用いる他に少量の脂肪族ポリアミド等を配合して使用してもよい。もちろん、各種の安定剤や添加剤が配合されていてもよいことはいうまでもない。これらの部分芳香族ポリアミド樹脂の具体的な例として市販されているものは、三菱瓦斯化学(株)の「MXナイロン」、三井石油化学工業(株)の「ARLEN」、パイ

エル社の「Nydur」、BASF社の「Ultramid T」、三菱化成工業(株)の「Novamid X21」、DuPont社の「Sellar PA」、EMS社の「Grivory」及び「Grilamid TR」、Amoco社「Amode 1」、フルス社「Trogamid」等を掲げることが出来る。

(熱溶融性ふつ素樹脂) ふつ素樹脂は元来、耐熱、耐薬品性に優れている他、非吸水性、耐摩耗性、非粘着性、自己潤滑性、耐熱・耐寒性、耐候性等でも非常に優れた樹脂である。

【0021】このふつ素樹脂のなかで、ポリ4ふつ化エチレンの溶融粘度は380°Cで、10<sup>0</sup> ~ 10<sup>1</sup> poiseもあり、熱可塑性樹脂でありながら熱可塑性に乏しく通常の溶融成形はできない。従って、本発明で使用するふつ素樹脂は、熱可塑性で押出成形が可能であるポリ4ふつ化ビニリデン樹脂(以下PVDFと略す)、エチレン・4ふつ化エチレン共重合樹脂(ETFE)、ふつ化ビニル樹脂(PVF)、エチレン・塩化3ふつ化エチレン共重合樹脂(E-CTFE)、3ふつ化塩化エチレン樹脂(PCTFE)、4ふつ化エチレン・6ふつ化ポロビレン共重合樹脂(FEP)、4ふつ化エチレン・パーフロアルコキシエチレン共重合樹脂(PFA)、4ふつ化エチレン・6ふつ化プロピレン・パーフロアルコキシエチレン共重合樹脂(EPA)などである。

【0022】これらの中でも成形加工性及び他の樹脂との接着性の点からPVDF、ETFEが特に好ましい。

(ポリふつ化ビニリデン樹脂) 本発明で使用するポリふつ化ビニリデン樹脂(PVDF)とは、ふつ化ビニリデンのホモポリマー、又は、ふつ化ビニリデンと共に重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、例えばふつ化ビニル、4ふつ化エチレン、3ふつ化塩化エチレン、6ふつ化プロピレンなどがある。

(エチレン・4ふつ化エチレン共重合樹脂) 本発明で使用するエチレン・4ふつ化エチレン共重合樹脂としては、エチレン/4ふつ化エチレンのモル比が30/70 ~ 60/40の範囲であり、場合によっては少量の他の共重合可能な単量体との共重合体である。

(最内層と中間層との接着) 一般にふつ素樹脂は非粘着

性のため、他基材との接着が困難である。

【0023】このため、従来から種々の手法が検討され提案されているが、本発明の主旨に反しない限り、特に接着手段を限定するものではない。接着方法としては、ふつ素樹脂と接着する他基材としての接着性樹脂が提案されている。例えば、特定のエチレン・アクリル酸エステル共重合体やエチレン・酢酸ビニル共重合体またはそれらの変性物、エポキシ基含有ポリオレフィン、ふつ化ビリニデンをグラフトした共重合体とメチルメタクリレート系重合体との樹脂組成物等が知られている。

【0024】一方、ふつ素樹脂の表面を改質して接着性を向上させる方法が知られているが、この例としては、アルカリ金属をアンモニアまたはナフタレンを分散させた液に浸漬して処理する方法やコロナ放電、プラズマ放電、スパッタエッティング等で処理する方法があり、これらの条件等は公知技術によって適宜決定される。

(中間層より外側の層) 最内層に熱溶融性ふつ素樹脂を用い、接着層を介し、その外側に部分芳香族ポリアミド樹脂を配したチューブ構成であれば、その外側の他の基材の有無については、特に限定する必要はない。

【0025】しかし、チューブ外径に対し肉厚が極端に薄い場合には、チューブを曲げた時にチューブが座屈する(折れて流体を遮断してしまう)こと、またチューブ端末を他の機器に接続するために継手が必要となるが、その場合に、適切な肉厚が必要となること、さらにチューブの最外層に求められる特性として、耐候性、耐外傷性、耐摩耗性、柔軟性、難燃性、着色性、印刷性、帯電防止性、電気的絶縁性、耐圧性などが考えられることなどから、通常、最外層に要求される特性を備えた他の基材が積層されていることが好ましい。

【0026】例えば、帯電防止性を求められる場合は、体積固有抵抗値が10<sup>2</sup> ~ 10<sup>9</sup> Ω・cm程度の樹脂を適用すれば良いし、耐圧力が求められる場合は、繊維でプレード層を設けることも可能である。

【試験結果】

【0027】

【表2】

## 実施例

実施例	層構成 (内→外)	透湿性 $\phi 8 \times \phi 6$ (g/m <sup>2</sup> /日)				柔軟性 (kgf)	成形法	
		内層	接着層	中間層	接着層			
実施例 1 1	熱可塑性ポリマー ガラス繊維 共重合体 (厚み)0.2mm PVDF	部分芳香族 ポリアミド MXD6	熱可塑性ポリマー ガラス繊維 共重合体	可塑化PE11	Fuel C ガラス繊維 共重合体	0.0001 0.0001	0.14 0.13	0.8 0.8
2 2	珪藻・4-メチル 珪藻・カーボン 酸 共重合体 (厚み)0.3mm ETFE	部分芳香族 ポリアミド MXD6	珪藻性ポリマー ・珪藻が分 共重合体	ポリエスチル 系エラストマ 共重合体	Fuel C ガラス繊維 共重合体	0.0001 0.0001	0.04 0.04	0.8 0.8
3 3	珪藻・4-メチル 珪藻・カーボン 酸 共重合体 (厚み)0.3mm ETFE	①dmf 放電処理 ②特殊接着剤	珪藻性ポリマー ・珪藻が分 共重合体	ポリエスチル 系エラストマ 共重合体	Fuel C ガラス繊維 共重合体	0.0001 0.0001	0.04 0.04	0.9 0.9

## 【0028】

【発明の効果】この発明は、上述の如くの構成を有するものであるから、次の効果を有する。上記した作用の欄の内容から、アルコール、ガソリン及びこれらの混合燃料のいずれでも使用でき、更に、耐燃料油性、耐サワーガソリン性、ガソリン不透性、非溶出性に優れた燃料ガソリン性、ガソリン不透性、非溶出性に優れた燃料

移送用チューブを提供できた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明における実施例1の燃料移送用チューブの断面斜視図。

【図2】この発明における実施例2の燃料移送用チューブの断面斜視図。

11

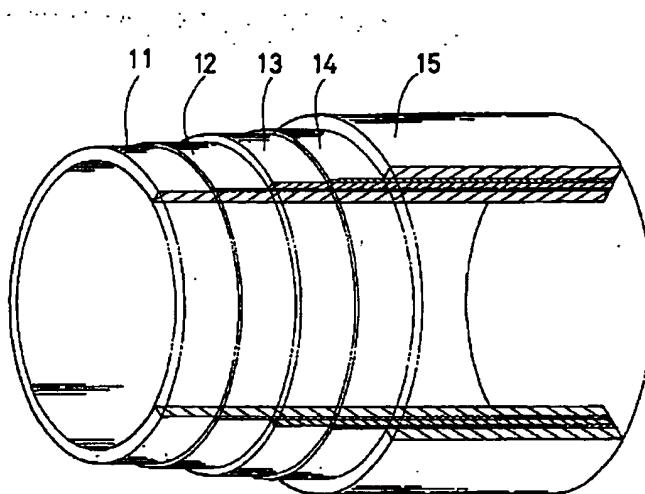
12

## 【符号の説明】

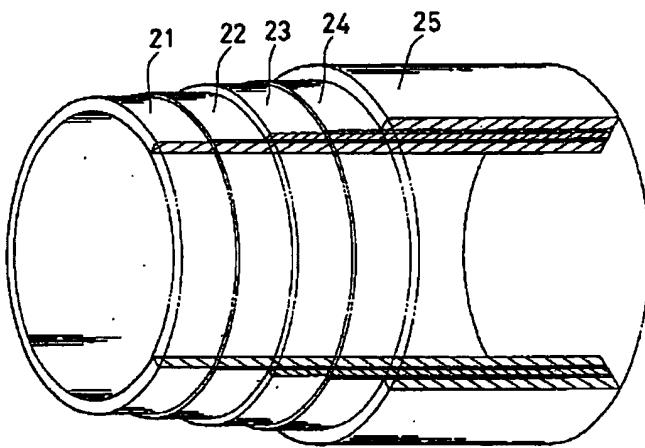
11 ポリフッ化ビニリデン樹脂層

13 部分芳香族ポリアミド樹脂層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中津 丹

三重県名張市八幡1300番45 ニッタ・ムア

一株式会社名張工場内